



**PATENT APPLICATION**  
**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q80629

Kaku SAKATA

Appln. No.: 10/805,261

Group Art Unit: not yet assigned

Confirmation No.: not yet assigned

Examiner: not yet assigned

Filed: March 22, 2004

For: LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE PRECURSOR AND METHOD FOR  
PREPARATION THEREOF


**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

  
for Mark Boland  
REG. NO. 47,125  
Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: JAPAN 2003-086022

Date: JUN 07 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 6 日  
Date of Application:

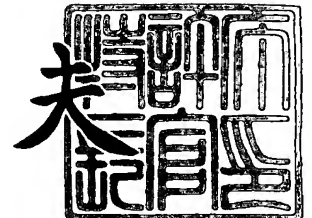
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 8 6 0 2 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 8 6 0 2 2 ]

出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    4 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P043666

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/11  
B41C 1/055 501  
G03F 7/038

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 坂田 格

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版及びその作成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 親水性支持体上に、水不溶性かつアルカリ可溶性である第一の樹脂からなる第一層、および水不溶性かつアルカリ可溶性である第二の樹脂からなる第二層を順次積層し、さらに光熱変換剤を前記第一層および第二層の少なくとも 1 層に含有する平版印刷版原版において、沸点が 1 5 0 ℃以上且つ双極子モーメントが 3 . 5 0 debye 以上である有機溶剤から選ばれる少なくとも一種類の有機溶剤を、前記第一層および第二層を合わせた乾燥質量に対して 0 . 5 ～ 5 質量%含有することを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項 2】 親水性支持体上に、水不溶性かつアルカリ可溶性である第一の樹脂からなる第一層を沸点が 1 5 0 ℃以上且つ双極子モーメントが 3 . 5 0 d ebye 以上である有機溶剤から選ばれる少なくとも一種類の有機溶剤を含有する塗布溶剤で塗設し、さらに水不溶性かつアルカリ可溶性である第二の樹脂からなる第二層を前記第一層の塗布で使用した有機溶剤を含有しない、沸点 1 5 0 ℃未満の溶剤で塗設することを特徴とする平版印刷版原版の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はオフセット印刷マスターとして使用できる平版印刷版原版及びその作成方法に関するものであり、特にコンピュータなどのデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザ用平版印刷版原版及びその作成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは、高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。平版印刷の分野においては、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

## 【0003】

従来公知のダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平板印刷版材料においては、ノボラック樹脂等のフェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂が用いられている。例えば、特許文献1（特開平7-285275号公報）において、ノボラック樹脂等のフェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂に、光を吸収し熱を発生する物質と、種々のオニウム塩、キノンジアジド化合物類等を添加した画像形成材料が提案されている。これらの画像形成材料では、画像部ではオニウム塩、キノンジアジド化合物類等が、アルカリ水溶液可溶性樹脂の溶解阻止剤として働き、非画像部では熱により分解して溶解阻止能を発現しなくなり、現像により除去され得るようになって、画像を形成する。このような画像形成材料では、オニウム塩、キノンジアジド化合物類等が、可視領域に光吸収域（350～500nm）を有するため、取扱い場所は黄色燈下に制限されるという不便があった。さらに、オニウム塩、キノンジアジド化合物類等が、アルカリ水溶液可溶性高分子化合物や光を吸収し熱を発生する物質と必ずしも相溶性が良好ではなく、塗布液を均一に調製するのが困難であり、均一で安定した画像形成材料を得難いという問題があった。

## 【0004】

また、特許文献2（特公昭46-27919号公報）等のように、感光性の化合物を使用せず、ノボラック樹脂等によって画像形成を行う例もあるが、ノボラック樹脂自体は耐溶剤性が低く、クリーナーなどの使用により耐刷性が低下したり、UVインクによる印刷ができない等の問題があった。さらに、感光性の化合物を併用せずにノボラック樹脂を用いると現像ラチチュードが極めて悪いという欠点があった。

## 【0005】

上記欠点を克服する為に、特許文献3（特開平11-218914号公報）においては、感光層を2層化し、支持体に近い側の層としてスルホンアミド基や活性イミノ基などの特定構造を有するモノマーを含有する共重合体を使用し、表面層にノボラック樹脂からなるポジ型画像形成層を設けた感光材料が提案されている。

しかしながら、これらの特定のバインダーはクリーナー耐性、UVインクに対する耐性を保持させるために耐溶剤性が非常に高く、感光材料作成の為の塗布液作成時、バインダーの溶解に非常に時間がかかり製造ハンドリング性が悪いという欠点があった。

#### 【0006】

また、特許文献4（特開2001-255645号公報）においては、感光材料の保存安定性を向上させるため、感光層中に残留する溶剤量を5重量%以下にした平版印刷版用原版の例があるが、感光層中の残留溶剤は、感材をアルカリ現像する際の現像液浸透性や溶解性を補助するという機能があるため、残留溶剤を5重量%以下まで減じることにより、そもそもの感光材料の現像後の残色の発生や、感度が低いという問題があった。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平7-285275号公報

##### 【特許文献2】

特公昭46-27919号公報

##### 【特許文献3】

特開平11-218914号公報

##### 【特許文献4】

特開2001-255645号公報

#### 【0008】

##### 【本発明が解決しようとする問題】

従って、本発明の目的は、耐薬品性に優れ、製造ハンドリングが良好で、且つ、高感度なポジ型平版印刷版原版及びその作成方法を提供することである。

#### 【0009】

##### 【課題を解決する為の手段】

本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、特定の物性を有する溶剤を用いることで、耐薬品性に優れたバインダーを使用する感光層塗布液の製造を容易にし、残留溶剤量が制御可能な高感度ダイレクト製版用平版印刷版原版を完成させるに至

った。すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0010】

1. 親水性支持体上に、水不溶性かつアルカリ可溶性である第一の樹脂からなる第一層、および水不溶性かつアルカリ可溶性である第二の樹脂からなる第二層を順次積層し、さらに光熱変換剤を前記第一層および第二層の少なくとも1層に含有する平版印刷版原版において、沸点が150℃以上且つ双極子モーメントが3.50 debye以上である有機溶剤から選ばれる少なくとも一種類の有機溶剤を、前記第一層および第二層を合わせた乾燥質量に対して0.5～5質量%含有することを特徴とする平版印刷版原版。

【0011】

2. 親水性支持体上に、水不溶性かつアルカリ可溶性である第一の樹脂からなる第一層を沸点が150℃以上且つ双極子モーメントが3.50 debye以上である有機溶剤から選ばれる少なくとも一種類の有機溶剤を含有する塗布溶剤で塗設し、さらに水不溶性かつアルカリ可溶性である第二の樹脂からなる第二層を前記第一層の塗布で使用した有機溶剤を含有しない、沸点150℃未満の溶剤で塗設することを特徴とする平版印刷版原版の作成方法。

【0012】

本発明に於いては、25℃で液状でありかつ沸点が150℃以上で、さらに双極子モーメントが3.50 debye以上である有機溶剤から選ばれる少なくとも一種類の有機溶剤を使用する。一般に、印刷インキ、薬品等に使用される溶剤は石油系炭化水素やアルコール系など、極性がそれほど大きくない溶剤が使用される。従って、これら溶剤に対する耐性を付与する為には、アルカリ可溶樹脂として、極性が高くこれら溶剤に対する溶解度が低いものを選ぶ必要がある。このような樹脂は従来感光層塗布に使用されている溶剤に対する溶解性が低い、本発明に示された、双極子モーメントが3.50 debye(D)以上の溶剤、すなわち極性が高い溶剤、を使用することで短時間に塗布液作成が可能で、製造ハンドリング製良好な塗布液作成が可能となった。

【0013】

本発明においては、下層中に残留する、沸点150℃以上且つ双極子モーメン



ト 3. 50 debye以上の溶剂量を 0. 5 ～ 5 質量%に制御する必要がある。この制御の方法は、溶剤種・アルカリ可溶性樹脂種・感光性組成物の乾燥質量など、さまざまな要因により変化し、ある特定の方法での制御は困難である。

したがって、目的とする感光性組成物毎に第一層の乾燥風量、乾燥温度、乾燥時間、第二層塗布までの冷却時間および温度、第二層塗布時の乾燥風量、乾燥温度、乾燥時間を、残留する沸点 150℃以上且つ双極子モーメント 3. 50 debye以上の溶剂量が 0. 5 ～ 5 質量%になるように設定する。

#### 【0014】

また、このように極性が高い溶剤は、感光層中のバインダー間の水素結合性相互作用を阻害する機能を有しており、感光層のアルカリ現像液に対する現像性を向上させる効果があり、現像後の残色抑制、高感度化に大きく寄与し、さらに、これら溶剤として沸点 150℃以上の溶剤を使用することで、感材保存時の残留溶剤の揮発を防ぎ保存安定性が良好な平版印刷版原版の作成が可能となった。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の平版印刷版原版は、親水性支持体上に、水不溶性かつアルカリ可溶性である第一の樹脂からなる第一層（下層）、水不溶性かつアルカリ可溶性である第二の樹脂からなる第二層（上層）を順次積層し、さらに光熱変換剤を前記第一層および第二層のうち少なくとも 1 層に含有する平版印刷版原版において、沸点が 150℃以上且つ双極子モーメントが 3. 50 debye以上である有機溶剤から選ばれる少なくとも一種類の有機溶剤を、前記第一層および第二層を合わせた乾燥質量に対して 0. 5 ～ 5 質量%含有することを特徴とする。尚、以下、第一層及び第二層のそれぞれを、又は、それらを合わせて感光層と呼ぶことがある。

#### 【0016】

[沸点が 150℃以上且つ双極子モーメントが 3. 50 debye以上である有機溶剤]

本発明に使用される特定の溶剤は、沸点が 150℃以上且つ双極子モーメントが 3. 50 debye以上である有機溶剤で、各層を構成する感光性の構成成分を溶

解可能であり、該構成成分と常温で化学的な反応をしないものであれば、いかなる溶剤を使用してもかまわない。好ましくは、常温（25℃）で液体であり、さらに好ましくは、沸点が300℃以下である溶剤である。また溶剤の種類として好ましいものの例としては、エステル系溶剤、含窒素系溶剤、含硫黄系溶剤であり、さらに好ましくは含窒素系溶剤、含硫黄系溶剤である。

#### 【0017】

これら溶剤種の中で、沸点150℃以上かつ、双極子モーメント3.50 debye以上である溶剤の具体的な例としては以下のものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、括弧内には代表的な沸点および双極子モーメントを記載する。

γ-ブチロラクトン（204℃、4.12 debye）、アセトアミド（222℃、3.72 debye）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（225.5℃、4.05-4.09 debye）、N,N-ジメチルホルムアミド（153℃、3.86 debye）、テトラメチル尿素（175-177℃、3.92 debye）、ニトロベンゼン（211.30℃、4.21 debye）、ホルムアミド（210.5℃、3.85 debye）、N-メチルピロリドン（202℃、4.09 debye）、N,N-ジメチルアセトアミド（166℃、3.72 debye）、ジメチルスルホキシド（189℃、4.3 debye）。

#### 【0018】

これらの溶剤は単独または2種以上混合してもよい。また、沸点150℃以上かつ、双極子モーメント3.50 debye以上である溶剤が1種類以上入っていれば、その他の溶剤として沸点150℃未満、双極子モーメント3.50未満の溶剤を併用してもかまわない。以下に併用可能な溶剤の具体的な例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、2-メチル-2-ブタノール、2-エチル-2-ブタノール、2,4-ジメチル-3-ペンタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-オクタノール、等のアルコール類、ジオキソラン、メチルジオキソラン、3-メトキシ-3-メチルブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール

、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルアセテート、メチルカルビトール、エチルカルビトール等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトン類、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、等のエステル類、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、その他、水、ジメチルジグリコール等が挙げられる。

#### 【0019】

いずれの溶剤を使用するかは、各層に使用される成分の溶解性、分散性を考慮して選定する。また、これらの混合比は特に限定はないが、沸点150℃以上かつ、双極子モーメント3.50 debye以上である溶剤は、全溶剤に対して、1～100質量%であるのが好ましく、1～70質量%であるのがより好ましく、さらには1～30質量%が好ましい。

#### 【0020】

##### [アルカリ可溶性樹脂]

本発明の第一層ならびに第二層に使用できる、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂（以下、適宜、アルカリ可溶性樹脂と称する）としては、高分子中の主鎖および／または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を包含する。酸性基に関しては、あらかじめ酸性基を有しているモノマーを重合して導入する方法と、重合後の高分子反応によって導入する方法、およびそれらを併用する方法のいずれの方法で導入しても良い。

アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、プラスチック・エージ株式会社“フェノール樹脂”、アイピーシー株式会社“フェノール樹脂の合成・硬化・強靱化および応用”、日刊工業新聞社“プラスチック材料講座（15）フェノール樹脂”、工業調査会株式会社“プラスチック全書（15）フェノール樹脂”等に記載さ

れるフェノール樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドの共重合体、ヒドロキノンモノメタクリレート共重合体の他、特開平7-28244号公報記載のスルホニルイミド系ポリマー、特開平7-36184号公報記載のカルボキシル基含有ポリマー、特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号公報に記載のスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂、ウレタン系の樹脂、特開平11-153856号公報、特開2000-112119号公報記載の、アルカリ可溶性ウレタン樹脂等、種々のアルカリ可溶性の高分子化合物を用いる事ができる。

### 【0021】

本発明における第一層に好適なポリマーとしては、特に制限はないが、下記(1)～(6)に挙げる酸性基を高分子の主鎖および／または側鎖中に有するものが、アルカリ性現像液に対する溶解性の点、耐薬品性の点で好ましい。

- (1) フェノール基 ( $-Ar-OH$ )
- (2) スルホンアミド基 ( $-SO_2NH-R$ )
- (3) 置換スルホンアミド系酸基 (以下、「活性イミド基」という。)  
[ $-SO_2NHCOR$ 、 $-SO_2NH-SO_2R$ 、 $-CONH-SO_2R$ ]
- (4) カルボン酸基 ( $-CO_2H$ )
- (5) スルホン酸基 ( $-SO_3H$ )
- (6) リン酸基 ( $-OPO_3H_2$ )

### 【0022】

上記(1)～(6)中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

### 【0023】

上記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂の中でも、(1)フェノール基、(2)スルホンアミド基(3)活性イミド基、および(4)カルボン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましく、特に、(1)フェノール基または(2)スルホンアミド基、および(4)カルボン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂が、アルカリ性現像液に対する溶解性、現像ラチチュード、膜強

度を十分に確保する点から最も好ましい。

#### 【0024】

上記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1) フェノール基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、フェノール性水酸基を有するアクリル樹脂等が挙げられる。これらの中でも画像形成性や熱硬化性の観点からノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂が好ましく、安定性の点からノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂がより好ましく、原料入手性、汎用性の観点からノボラック樹脂が特に好ましい。

#### 【0025】

ノボラック樹脂とは、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、プロピルフェノール、*n*-ブチルフェノール、*tert*-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、フロログルシノール、4, 4'-ビフェニルジオール、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン等のフェノール類の少なくとも1種を、酸性触媒下、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類(ホルムアルデヒドに代えてパラホルムアルデヒドを、アセトアルデヒドに代えてパラアルデヒドを、用いてもよい)、又は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、の少なくとも1種と重縮合させた樹脂のことを指す。

#### 【0026】

本発明においては、フェノール類として、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、レゾルシノールと、アルデヒド類又はケトン類としてホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドとの重縮合体が好ましく、特に、*m*-クレゾ

ール：p-クレゾール：2，5-キシレノール：3，5-キシレノール：レゾルシノールの混合割合がモル比で40～100：0～50：0～20：0～20：0～20の混合フェノール類、又は、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で0～100：0～70：0～60の（混合）フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体が好ましい。

#### 【0027】

なお、本発明の各層ポジ型感光性組成物には後述する溶剤抑止剤を含有することが好ましく、その場合は、m-クレゾール：p-クレゾール：2，5-キシレノール：3，5-キシレノール：レゾルシノールの混合割合がモル比で70～100：0～30：0～20：0～20：0～20の混合フェノール類、又は、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で10～100：0～60：0～40の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体が好ましい。

また、フェノール基を有するアルカリ可溶性樹脂として、フェノール基を有する重合性モノマーの重合体を挙げる事ができる。

#### 【0028】

フェノール基を有する重合性モノマーとしては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシスチレン等が挙げられる。

具体的には、N-（2-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（3-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、N-（3-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-（2-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、2-（3-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、2-（4-ヒドロキシフェニル）

エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。

#### 【0029】

また、酸基前駆体を重合し、高分子化した後で酸基へと誘導しても良い。例えば、酸基前駆体としてp-アセトキシスチレンを重合した後、エステル部を加水分解しフェノール性水酸基へと誘導しても良い。

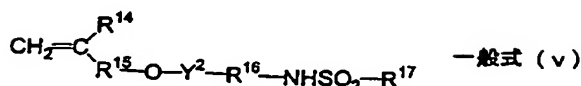
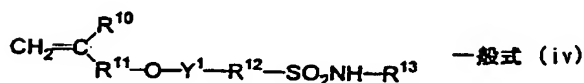
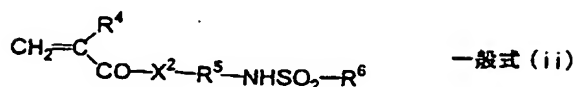
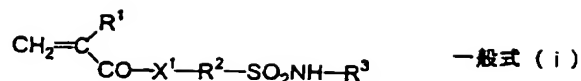
また、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているような、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体も好適な例として挙げる事ができる。

#### 【0030】

(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げる事ができる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基または置換スルホニルイミノ基と、を分子内に有する低分子化合物が好ましく、例えば、下記一般式(i)～一般式(v)で表される化合物が挙げられる。

#### 【0031】

## 【化 1】



## 【0032】

[式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  は、それぞれ独立に  $-\text{O}-$  または  $-\text{NR}^7$  を表す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$  は、それぞれ独立に水素原子又は  $-\text{CH}_3$  を表す。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{12}$ 、及び、 $\text{R}^{16}$  は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^7$ 、及び、 $\text{R}^{13}$  は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^{17}$  は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{14}$  は、それぞれ独立に水素原子又は  $-\text{CH}_3$  を表す。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{15}$  は、それぞれ独立に単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$  は、それぞれ独立に単結合又は  $\text{CO}$  を表す。]

## 【0033】

一般式 (i) ～ 一般式 (v) で表される化合物のうち、本発明のポジ型平版印



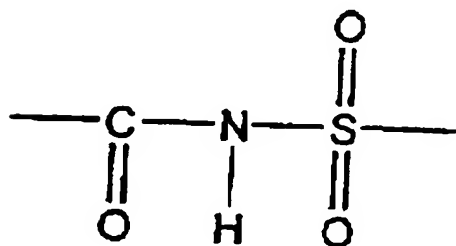
刷用材料では、特に、*m*-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、*N*- (*p*-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、*N*- (*p*-アミノスルホニルフェニル) アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0034】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、活性イミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、下記構造式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1個以上有する化合物を挙げることができる。

【0035】

【化2】



【0036】

具体的には、*N*- (*p*-トルエンスルホニル) メタクリルアミド、*N*- (*p*-トルエンスルホニル) アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0037】

(4) カルボン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1個以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

(5) スルホン酸基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、スルホン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1個以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成単位とする重合体を挙げることができる。

(6) リン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、リン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1個以上有する化合物に由来する最

小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

#### 【0038】

また、本発明における第二層に含まれるアルカリ可溶性樹脂として好適なものは、特に制限はないが、フェノール性水酸基を含有する樹脂がアルカリ性現像液に対する溶解性の点、溶解抑制能発現の点で好ましい。

フェノール基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、上記第一層に含まれるアルカリ可溶性樹脂の項において説明したものを適用できる。

#### 【0039】

アルカリ可溶性樹脂を構成する、前記より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に1種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を2種以上、または異なる酸性基を有する最小構成単位を2種以上共重合させたものを用いることもできる。

#### 【0040】

前記共重合体は、共重合させるより選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に10モル%以上含まれているものが好ましく、20モル%以上含まれているものがより好ましい。10モル%未満であると、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

#### 【0041】

本発明では、化合物を共重合してアルカリ可溶性樹脂を共重合体として用いる場合、共重合させる化合物として、前記(1)～(6)以外の他の化合物を用いることもできる。その他の化合物の例としては、下記(m1)～(m13)に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

(m1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

#### 【0042】

(m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン、p-アセトキシスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) 無水マレイン酸、イタコン酸無水物、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド等。

(m13)  $\alpha$ 位にヘテロ原子が結合したメタクリル酸系モノマー。例えば、特開

2 0 0 2 - 3 0 9 0 5 7 号公報、特開 2 0 0 2 - 3 1 1 5 6 9 号公報等に記載されている化合物を挙げる事ができる。

#### 【0 0 4 3】

本発明においてアルカリ可溶性樹脂が、前記（１）フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、（２）スルホンアミド基を有する重合性モノマー、（３）活性イミド基を有する重合性モノマー、（４）カルボン酸基を有する重合性モノマー、（５）スルホン酸基を有する重合性モノマー、および（６）リン酸基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体の場合、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量（以下、単に重量平均分子量という）が 2, 0 0 0 以上、数平均分子量が 5 0 0 以上のものが好ましく、更に好ましくは、重量平均分子量が 5, 0 0 0 ~ 3 0 0, 0 0 0 で、数平均分子量が 8 0 0 ~ 2 5 0, 0 0 0 であり、分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が 1. 1 ~ 1 0 のものである。

また、本発明においてアルカリ可溶性高分子化合物がノボラック樹脂である場合には、重量平均分子量が 5 0 0 ~ 1 0 0, 0 0 0 であり、数平均分子量が 2 0 0 ~ 5 0, 0 0 0 のものが好ましい。特開 2 0 0 2 - 3 2 3 7 5 5 号公報に記載されるような低分子成分の比率が少ないノボラック樹脂を用いても良い。

#### 【0 0 4 4】

これらアルカリ可溶性樹脂は、それぞれ 1 種類或いは 2 種類以上を組み合わせ使用してもよく、各層の全固形分中、3 0 ~ 9 9 質量%、好ましくは 4 0 ~ 9 5 質量%、特に好ましくは 5 0 ~ 9 0 質量%の添加量で用いられる。

アルカリ可溶性樹脂の添加総量が 3 0 質量%以上であれば、感光層の耐久性が良好であり、また、9 9 質量%以下とすることが感度、画像形成性の観点で好ましい。

#### 【0 0 4 5】

これら第一層に含まれる共重合体は、それぞれ 1 種類あるいは 2 種類以上を組み合わせ使用してもよく第一層を構成する全材料固形分中、5 0 質量%以上、好ましくは 5 5 質量%以上の添加量で用いられる。この共重合体の添加量が 5 0 質量%以上とすることで画像形成材料の良好な耐刷性が得られる。

## 【0046】

この第一層を構成する組成物には、前記共重合体のほか、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えば、オニウム塩、*o*-キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げる事ができる。本発明において、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものがあげられる。

## 【0047】

好適なキノンジアジド類としては*o*-キノンジアジド化合物を挙げる事ができる。本発明に用いられる*o*-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の*o*-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、*o*-キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、*o*-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられる*o*-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライターセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons. Inc.)第339～352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた*o*-キノンジアジドのスルホン酸エステルまたはスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号および同第3,188,210号に記載されているベンゾキノン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステ

ルも好適に使用される。

#### 【0048】

さらにナフトキノーン（1，2）-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾールホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノーン（1，2）-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。

#### 【0049】

o-キノンジアジド化合物の添加量は好ましくは印刷版を形成する感光性組成物全固形分に対し、1～50質量%、更に好ましくは5～30質量%、特に好ましくは10～30質量%の範囲である。これらの化合物は単一で利用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

#### 【0050】

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-o-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2，5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2，4，6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2，5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

#### 【0051】

o-キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は印刷版材料全固形分に対し、好ましくは1～50質量%、更に好ましくは5～30質量%、特に好ましくは10～30質量%である。

#### 【0052】

また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128

号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- $\Delta^4$ -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類および有機酸類の第一層構成材料中に占める割合は、0.05~20質量%が好ましく、より好ましくは0.1~15質量%、特に好ましくは0.1~10質量%である。

### 【0053】

本発明において、第一層には、現像前の安定性を向上させるために、いわゆるワックスと呼ばれる炭素数の大きな脂肪酸またはその誘導体を添加することができる。炭素数6~32のアルキル基またはアルケニル基（例えば、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基等の直鎖アルキル基、14-メチルペンタデシル基、16-メチルヘプタデシル基等の分岐を有するアルキル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、1-オクテニル基、2-メチル-1-ヘプテニル基等のアルケニル基）を有する脂肪酸、脂肪酸エステル等が好ましく、この中でも、塗布溶剤に対する溶解性

の点で、炭素数 25 以下のアルキル基、アルケニル基を有するもの好ましい。用いる化合物の具体例を挙げると、脂肪酸としては、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸等が挙げられる。脂肪酸エステルとしては、これらの脂肪酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ドデシルエステル、フェニルエステル、ナフチルエステルが挙げられる。チオ脂肪酸エステルとしては、これらの脂肪酸のメチルチオエステル、エチルチオエステル、プロピルチオエステル、ブチルチオエステル、ベンジルチオエステルが挙げられる。脂肪酸アミドとしては、これらの脂肪酸のアミド、メチルアミド、エチルアミド等が挙げられる。

#### 【0054】

これらの化合物は、それぞれ 1 種類あるいは 2 種類以上を組み合わせて使用してもよく、全印刷版材料固形分中、0.02～10 質量%、好ましくは 0.2～10 質量%、特に好ましくは 2～10 質量%の添加量で用いられる。これらの化合物の前記一般式 (A) で表される化合物の添加量を上記範囲にすることで十分な現像安定性が得られる。

#### 【0055】

また、第一層構成材料中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭 62-251740 号公報や特開平 3-208514 号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭 59-121044 号公報、特開平 4-13149 号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシ



エチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業（株）製）等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の第一層構成材料中に占める割合は、0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

#### 【0056】

本発明における第一層構成材料中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げるることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されている  
o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号および同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げるることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

#### 【0057】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙げるることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、第一層構成材料全固形分に対し、0.01

～10質量%、好ましくは0.1～3質量%の割合で添加することができる。

#### 【0058】

更にこの第一層構成材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を加えることができる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。さらに、膜強度向上のため、長鎖脂肪酸エステル、長鎖脂肪酸アミド等を添加してもよい。

#### 【0059】

本発明における層構成材料中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全層構成材料の0.01～1質量%さらに好ましくは0.05～0.5質量%である。

#### 【0060】

本発明の平版印刷原版をネガ型として用いる場合、アルカリ不溶性膜（画像部）を形成するために、酸により架橋する物質（架橋剤）を添加することが必要である。本発明の感光層において好適に用いられる酸により架橋する物質としては、（a）分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基またはビニルエーテル基を有し、これらの基がベンゼン環に結合している化合物、（b）N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物、（c）エポキシ系化合物等が挙げられる。

（a）分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基またはビニルエーテル基を有し、これらの基がベンゼン環に結合している化合物としては具体的には、メチロールメラミン、レゾール樹脂、エポキシ化されたノボラック樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。さらに、「架橋剤ハンドブック」（山下晋三、金子東助著、大成社（株））に記載されている化合物も好ましい。特に、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、画像形成した際の画像部の強度が良好であり好ましい。

具体的には、レゾール樹脂を挙げることができる。

#### 【0061】

しかしながら、これらの酸により架橋する架橋剤は熱に対して不安定であり、平版印刷版原版を作成したあとの保存時の安定性があまり良くない。これに対し、分子内にベンゼン環に連結する2個以上のヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有し、かつ置換基を有していてもよいベンゼン環を3～5個含み、さらに分子量が1,200以下であるフェノール誘導体は、保存時の安定性も良好であり、本発明において最も好適に用いられる。このフェノール誘導体が有するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。

#### 【0062】

ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を60℃以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号の各公報等に記載されている方法にて合成することができる。

#### 【0063】

アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を100℃以下で行うことが好ましい。具体的には、欧州特許第632003A1号明細書等に記載されている方法にて合成することができる。

#### 【0064】

(b) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基若しくはN-アシル

オキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開（以下、EP-Aと記載する）第0,133,216号、西独特許第3,634,671号、同第3,711,264号各明細書に開示された単量体及びオリゴマー、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0,212,482号明細書に開示されたアルコキシ置換化合物等が挙げられる。さらに好ましい例としては、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

#### 【0065】

(c) エポキシ系化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂とエピクロルヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第4,026,705号明細書、英国特許第1,539,192号明細書に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

#### 【0066】

本発明において、酸により架橋する架橋剤を用いる場合の添加量は、第一層固形分中、5～70質量%、好ましくは10～65質量%の添加量で用いられる。酸により架橋する架橋剤の添加量が5質量%未満であると画像記録した際の画像部の膜強度が悪化し、また、70質量%を越えると保存時の安定性の点で好ましくない。これらの酸により架橋する架橋剤は単独で使用しても良く、また2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

#### 【0067】

この平版印刷版原版の支持体上に塗布される第一層を構成する全材料の塗布量は、0.5～4.0 g/m<sup>2</sup> の範囲にあることが好ましく、0.5 g/m<sup>2</sup> 未満であると耐刷性の向上効果が不十分となり、4.0 g/m<sup>2</sup> を超えるととなり、いずれも好ましくない。

## 【0068】

本発明の平版印刷版原版においては、支持体上に前記特定の共重合体により形成された第一層の上に、さらに水不溶性かつアルカリ可溶性である第二の樹脂からなる第二層を（B）フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂を50質量%以上含有する層を形成する。

## 【0069】

## [光熱変換剤]

本発明においては、上記第一層および第二層のいずれかの層または両層に光を吸収して発熱する化合物、即ち光熱変換剤が含まれる。特に第二層（上層）に含有されるのが好ましい。

また、この（B）層には、フェノール性水酸基を有する樹脂とともに、光を吸収して発熱する化合物が含まれる。この光を吸収して発熱する化合物とは、700以上、好ましくは750～1200nmの赤外域に光吸収域があり、この波長の範囲の光において、光／熱変換能を発現するものを指し、具体的には、この波長域の光を吸収し熱を発生する種々の顔料もしくは染料を用いる事ができる。

顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。

## 【0070】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

## 【0071】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）および「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

#### 【0072】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が上記範囲において、分散物の感光層塗布液中での安定性および感光層の均一性の点で好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、ディスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載がある。

#### 【0073】

染料としては、市販の染料および文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの顔料、もしくは染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

#### 【0074】

そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好適に用いられる。また、赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料として

は例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号の各公報等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号の各公報等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号の各公報等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434, 875号明細書記載のシアニン染料等を挙げることができる。

#### 【0075】

また、染料として米国特許第5, 156, 938号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号明細書記載の置換されたアリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報（米国特許第4, 327, 169号明細書）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号の各公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号各公報に開示されているピリリウム化合物、E p o l i g h t III-178、E p o l i g h t III-130、E p o l i g h t III-125等は特に好ましく用いられる。

#### 【0076】

また、染料として特に好ましい別の例として米国特許第4, 756, 993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

これらの顔料もしくは染料は、各層の構成材料全固形分に対し0.01～50質量%、好ましくは0.1～10質量%、染料の場合特に好ましくは0.5～10質量%、顔料の場合特に好ましくは3.1～10質量%の割合で添加すること

ができる。顔料もしくは染料の添加量が 0.01 質量%以上であれば感度が十分であり、また 50 質量%以下であれば感光層の均一性が良好であり、記録層の耐久性にも優れる。これらの染料もしくは顔料は (B) 層に添加されるのは必須であるが、その他の層、例えば先に説明した (A) 層に添加してもよい。

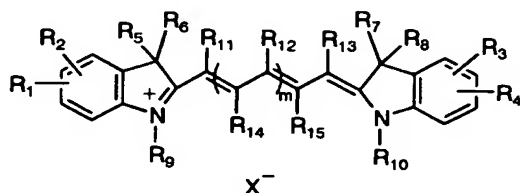
### 【0077】

本発明においては、(B) 層に含まれる光を吸収して発熱する化合物として、(B) 各層の構成材料であるフェノール性水酸基を有する樹脂と相溶することにより該樹脂のアルカリ水への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物を添加することもでき、その化合物としては、例えば、下記一般式 (I) で表されるものが挙げられる。

### 【0078】

#### 【化 3】

一般式 (I)



### 【0079】

前記化合物は、光を吸収して熱を発生する性質を有し、しかも 700 nm ~ 1200 nm の赤外域に吸収域をもち、さらにアルカリ水溶液可溶性樹脂との相溶性も良好であり、塩基性染料であり、分子内にアンモニウム基、イミニウム基等のアルカリ水可溶性樹脂と相互作用する基を有するために該樹脂と相互作用して、そのアルカリ水可溶性を制御することができ、本発明に好適に用いることができる。

### 【0080】

前記一般式 (I) 中、 $R_1 \sim R_4$  は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有しても良い炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基を表し、 $R_1$  と  $R_2$ 、 $R_3$  と  $R_4$  はそれぞれ結合して環構



造を形成していてもよい。ここで、 $R_1 \sim R_4$  としては、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。 $R_5 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に置換基を有しても良い炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表し、ここで、 $R_5 \sim R_{10}$ としては、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

#### 【0081】

$R_{11} \sim R_{13}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有しても良い炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表し、ここで、 $R_{12}$ は、 $R_{11}$ 又は $R_{13}$ と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$  の場合は、複数の $R_{12}$ 同士が結合して環構造を形成していてもよい。 $R_{11} \sim R_{13}$ としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、 $R_{12}$ 同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 $m$ は 1 ~ 8 の整数を表し、好ましくは 1 ~ 3 である。 $R_{14} \sim R_{15}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有しても良い炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表し、 $R_{14}$ は $R_{15}$ と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$  の場合は、複数の $R_{14}$ 同士が結合して環構造を形成していてもよい。 $R_{14} \sim R_{15}$ としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、 $R_{14}$ 同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げ

られる。また、 $m$ は1～8の整数を表し、好ましくは1～3である。

#### 【0082】

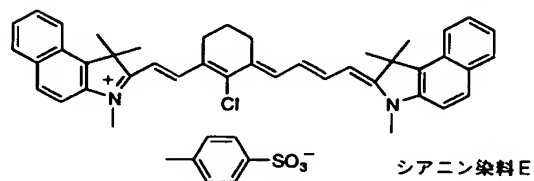
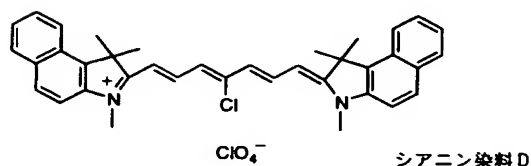
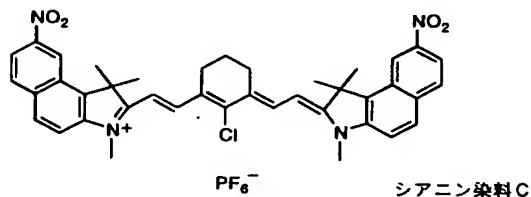
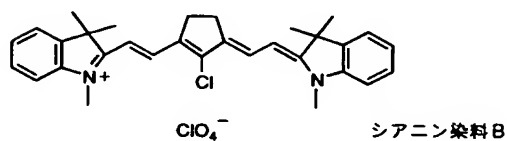
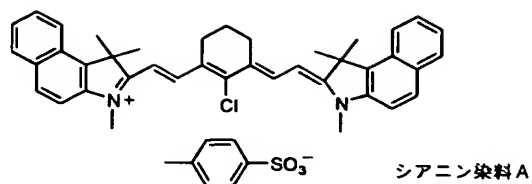
前記一般式 (I) において、 $X^-$  で示されるアニオンの具体例としては、過塩素酸、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

#### 【0083】

前記一般式 (I) で表される化合物は、一般にシアニン染料と呼ばれる化合物であり、具体的には、以下に示す化合物が好適に用いられるが、本発明はこの具体例に制限されるものではない。

#### 【0084】

## 【化 4】



## 【0085】

本発明において、前記のシアニン染料の如き化合物を用いる場合、この化合物の添加量は、アルカリ水溶液可溶性樹脂に対して質量比で、99/1～70/30の範囲が感度の観点から好ましく、99/1～75/25の範囲がより好ましい。

## 【0086】

本発明において第二層を構成する組成物には、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。第二層に用いる添加剤としては、前記第一層を構成する組成物に添加しうるものとして、説明した各種添加剤を同様に挙げることができる。また、本発明をネガ型平版印刷版原版として用いるときには、この第

二層にも第一層と同様に架橋剤を添加することが好ましい。

#### 【0087】

通常、これらの各層は上記各成分を溶媒に溶かして、支持体上に塗布することにより製造することができるが、二層を通常の方法で順次、塗布して形成すると、二層の界面において溶剤等の影響による相溶がおこり、第一層と第二層とが明確に分離されない事態が生じ、本発明の効果を減じる虞がある。従って、本発明の平版印刷版原版を製造するに当たっては、2つの層を分離して形成する必要がある。

#### 【0088】

この方法としては、例えば、第一層に含まれる共重合体と、第二層に含まれるアルカリ可溶性樹脂との溶剤溶解性の差を利用する方法、二層目を塗布した後、急速に溶剤を乾燥、除去させる方法等が挙げられる。以下、これらの方法について詳述するが、二層を分離して塗布する方法はこれらに限定されるものではない。

#### 【0089】

第一層に含まれる共重合体と第二層に含まれるアルカリ水溶液可溶性樹脂との溶剤溶解性の差を利用する方法は、アルカリ水溶液可溶性樹脂を塗布する際に、第一層に含まれる特定共重合体及びこれと併用される共重合体のいずれもが不溶な溶媒系を用いるものである。これにより、二層塗布を行っても、各層を明確に分離して塗膜にすることが可能になる。例えば、メチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等のアルカリ水溶液可溶性樹脂を溶解する溶剤に不溶な第一層成分を構成する特定モノマーを共重合成分として含む共重合体を選択し、該第一層成分を構成する共重合体を溶解する溶剤系を用いて該共重合体主体とする第一層を塗布・乾燥し、その後、アルカリ水溶液可溶性樹脂を主体とする第二層をメチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等第一層成分を溶解しない溶剤を用いて塗布することにより二層化が可能になる。

#### 【0090】

一方、二層目を塗布後に極めて速く溶剤を乾燥させる方法は、ウェブの走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルより高圧エアーを吹きつけること

や、蒸気等の加熱媒体を内部に供給されたロール（加熱ロール）よりウェブの下面から伝導熱として熱エネルギーを与えること、あるいはそれらを組み合わせることにより達成できる。第一層を塗布乾燥して形成した後、第二層を形成する際に用いられる連続塗布乾燥を実施する装置の一構成例を図1に示す。図1の装置は、例えば支持体として粗面化されたアルミニウムウェブを用い、この支持体上に予め第一層を塗設した第一層塗設物に対し、第二層設層するものである。

#### 【0091】

本発明においては、第一層にアルカリ可溶性樹脂として、耐薬品性、耐溶剤性が付与された、極性の高い共重合体を使用するため、前記沸点が150℃以上且つ双極子モーメントが3.50 debye以上の溶剤で塗布乾燥し、第二層はこれら樹脂が不溶または難溶である溶剤を使用する。

このような溶剤溶解性の差を利用する方法において、第一層中のアルカリ可溶性樹脂が第二層の塗布溶剤に対して完全に不溶である場合、本発明で目的とする積層構造を容易に形成させることが可能である。しかしながら、第二層に用いるアルカリ可溶性樹脂の種類によっては、第一層を構成するアルカリ可溶性樹脂が不溶である溶剤を必ずしも選択出来ず、若干の溶解性を有する溶剤を選択する必要がある場合がある。また、第一層に添加されるその他添加剤成分なども、完全に第二層塗布溶剤に不溶な材料を選択することは困難である。

このような場合、溶解性の差を利用しつつ、さらに第二層を塗布した後急速に溶剤を乾燥、除去させる方法を併用する必要がある。

#### 【0092】

したがって、第二層を塗布する際に急速に乾燥を行う場合を考慮して、第二層を塗布するために用いる溶剤としては、沸点150℃未満の溶剤を用いることが好ましい。これら溶剤は、第二層中の成分を溶解あるいは分散可能であれば、いかなる溶剤も使用できる。

以下にこれらの具体的な例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、2-メチル-2-ブタノール、シクロヘキサノール、等

のアルコール類、ジオキソラン、1-メトキシ-2-プロパノール、等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトン類、酢酸エチル、酢酸イソプロピル等のエステル類、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、トルエン等の炭化水素類、その他、水、等。

#### 【0093】

以上のように、本発明においては、親水性支持体上に、水不溶性かつアルカリ可溶性である第一の樹脂からなる第一層を、沸点150℃以上且つ双極子モーメントが3.50 debye以上である有機溶剤から選ばれる少なくとも一種類の有機溶剤を含有する塗布溶剤で塗設し、さらに第二層を第一層の塗布で使用した有機溶剤を含有しない、沸点150℃未満の溶剤で塗設する方法が好ましい。

#### 【0094】

図1の装置は、第一層塗設物1に対し、第二層用塗布液を塗布する塗布ヘッド2と、熱風による乾燥および高圧エアーを吹き付け高速乾燥を行う第一乾燥ゾーン3と、熱風による乾燥を行う第2乾燥ゾーン4が備えられ、第一乾燥ゾーン3には、熱風を送るための給気口5と高速乾燥を行うための高圧風発生装置9、熱交換器10、圧力計11、高圧風吹きノズル12および風量調節ダンパー18、19と、熱風を系外に排出するための排気口6とが設置されている。また第2乾燥ゾーン4には熱風を送るための給気口7と熱風系外に排出するための排気口8とが設置されている。さらにこの装置の適宜の位置にはアルミニウムウェブ1を搬送するためのガイドロール13～17が設置されている。

#### 【0095】

このような装置では、5～150m/minで連続走行する第一層((A)層)塗設物1は塗布ヘッド2により第二層((B)層)用塗布液が5～40ml/m<sup>2</sup>の割合で塗布され、その後第1乾燥ゾーン3へ案内され、通常温度50～150℃の第一層塗布物1に対して乾燥が進行する。蒸発した溶剤ガスは熱風に同伴し排気口6より系外にだされる。この第1乾燥ゾーン3内入口付近で熱風による乾燥を受けた段階では、通常、第二層塗膜は未乾燥状態である。

## 【0096】

この未乾燥状態の第二層塗膜は、その搬送位置に第一層塗設物 1 の進行方向とほぼ直角に設置された高速吹き出しノズル 12 から吹き出した高速風により極めて急速に乾燥される。

## 【0097】

高速吹き出しノズル 12 へはコンプレッサーあるいは高圧ブロアーからなる高圧風発生装置 9 により生成した高圧エアーを熱交換器 10 により  $50^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$  に加熱し風量調節ダンパー 18、19 により所望の風量に調節した後、供給する。これにより所望の温度および風速のスリット状の高圧エアーを未乾燥状態の第二層塗膜に激しく衝突させることにより極めて短時間に急速に溶剤を蒸発させ第二層を形成させることができる。通常高圧風のノズル 12 内圧力は  $300\text{mmAq}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )  $\sim 3\text{kg/cm}^2$  であり、好ましくは  $1000\text{mmAq} \sim 1\text{kg/cm}^2$  である。高速風吹き出しノズル 12 の吹き出し風の風速は  $20\text{m/s} \sim 300\text{m/s}$  程度である。また高速吹き出しノズル 12 のスリット間幅は  $0.1\text{mm} \sim 5\text{mm}$  程度であるが、 $0.3\text{mm} \sim 1\text{mm}$  の範囲が望ましい。さらに高圧風の第一層塗設物 1 への吹き付け角度は  $0^{\circ} \sim 90^{\circ}$  までであるが、 $10^{\circ} \sim 60^{\circ}$  が好適である。なお、ノズルの本数は図表示では 2 本としているが、乾燥負荷に応じ 1  $\sim$  8 本程度とすることができる。

## 【0098】

このようにして第 1 乾燥ゾーン 3 で高速乾燥され、第二層用の塗膜が形成される。その後、第二層が形成された第一層塗布物は第 2 乾燥ゾーンに案内され、給気口 7 からの  $100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$  の熱風により加熱される。これにより、膜内に微量に残留する残留溶剤量が  $30 \sim 200\text{mg/m}^2$  の範囲に制御される。また、溶た、溶剤ガスは熱風とともに排気口 8 から系外に排出される。そして、これらの乾燥操作により所望の二層化塗布を達成することができる。

## 【0099】

また、本発明の各層の形成にあたっては、後者の方法を実施するものとして、上記のような高速風による乾燥を行うかわりに加熱ロールによる乾燥を行ってもよく、この場合の装置としては、例えば図 1 において高圧風発生装置 9、熱交換

器 10、圧力計 11、高圧風吹き出しノズル 12 および風量調節ダンパー 18、19 を設置しないものとし、ガイドロール 14 を加熱ロールとした構成のものが挙げられる。このような場合は、蒸気等の加熱媒体をロール内部に供給することによりロールの表面温度を 80℃～200℃に加熱することができる。このような加熱ロール表面と第一層塗布物 1 のアルミニウムウェブとで熱エネルギーを与えることができ、乾燥が可能になる。

#### 【0100】

さらには、高速風による乾燥と加熱ロールによる乾燥とを併用することでもこの急速溶媒除去の方法を実施することができる。この場合の装置としては、例えば図 1 においてガイドロール 14 を上記と同じ加熱ロールとした構成のものを用いればよく、より急激に溶剤を蒸発させることができる。

#### 【0101】

なお、図 1 などのような上記例では、第 1 乾燥ゾーン 3 で熱風乾燥を行ってから熱風乾燥と高圧風による乾燥や加熱ロールによる乾燥とを併せて行うようにしているが、最初の熱風乾燥を省き、塗布後直ちに高圧風による乾燥を行うものとしてもかまわない。

#### 【0102】

本発明の平版印刷版原版の製造では、図 1 のような塗布乾燥装置を用い、連続的に塗布乾燥することが効率的で、且つ、配合の自由度を広げうる観点から好ましい。また、第一層の塗布・乾燥も第二層用と同様の装置を第二層の塗布・乾燥用の装置の上流に設けて行い、さらに、支持体の粗面化も第一層の塗布・乾燥用の装置の塗布ヘッドの上流に粗面化手段を設けるなどして行い、支持体を連続走向させて連続的に行うことが生産性を向上させる上で好ましい。

#### 【0103】

本発明の平版印刷版原版における第一層と、第二層との比率は、任意であるが、質量比 10:90～95:5 の範囲、特に 20:80～95:5 の範囲が好ましい。

#### 【0104】

支持体に塗布する感光液は、これらの成分を好適な溶媒に溶解して使用される



。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは 1 ～ 5 0 質量%である。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

#### 【0 1 0 5】

本発明に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々 1 0 質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ 0. 1 mm ～ 0. 6 mm 程度、好ましくは 0. 1 5 mm ～ 0. 4 mm、特に好ましくは 0. 2 mm ～ 0. 3 mm である。

## 【0106】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

## 【0107】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1～80質量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60 A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m<sup>2</sup>より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版原版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号各明細書に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるかまたは電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特

許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号各明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

### 【0108】

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に感光層として、第一層と第二層を設けたものであるが、必要に応じて第一層と支持体の間に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや $\beta$ -アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

### 【0109】

この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20質量%、好ましくは0.05～5質量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性

物質により pH 1～12 の範囲に調整することもできる。また、感光層の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の被覆量は、2～200 mg/m<sup>2</sup> が適当であり、好ましくは 5～100 mg/m<sup>2</sup> である。上記の被覆量が 2 mg/m<sup>2</sup> よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200 mg/m<sup>2</sup> より大きくても同様である。本発明の平版印刷版原版には、必要に応じて感光層の上に保護層を設けてもよい。保護層成分としては、ポリビニルアルコールや通常の感光性画像形成材料に用いられるマツト材料等が挙げられる。

#### 【0110】

上記のようにして作成された平版印刷版原版は、通常、像露光、現像処理を施される。本発明においては、像露光に用いられる活性光線の光源としては、近赤外から赤外領域において、700 nm 以上の発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

#### 【0111】

本発明の平版印刷版原版の現像液および補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素 SiO<sub>2</sub> とア

ルカリ金属酸化物  $M_2O$  の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004 号公報、特公昭57-7427号公報に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

#### 【0112】

更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤があげられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。上記現像液および補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の後処理には、本発明の画像形成材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

#### 【0113】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

#### 【0114】

本発明の平版印刷版原版においては、本発明の画像形成材料を感光性平版印刷版として使用する場合について説明する。画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平 2-13293 号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平 59-174842 号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

#### 【0115】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版とした場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭 61-2518 号、同 55-28062 号、特開昭 62-31859 号、同 61-159655 号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

#### 【0116】

整面液の塗布量は一般に  $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ （乾燥質量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（たとえば富士写真フィルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$  の範囲で 1～20 分の範囲が好ましい。

#### 【0117】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなど

の従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等かけられ、多数枚の印刷に用いられる。

### 【0118】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

#### 実施例 1

##### [基板の作成]

厚さ 0.24 mm のアルミニウム板 (Si : 0.06 質量%、Fe : 0.30 質量%、Cu : 0.014 質量%、Mn : 0.001 質量%、Mg : 0.001 質量%、Zn : 0.001 質量%、Ti : 0.03 質量% を含有し、残部は Al と不可避不純物のアルミニウム合金) に対し以下に示す表面処理を連続的に行った。

比重 1.12 の研磨剤 (ケイ砂) と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。その後、カセイソーダ濃度 2.6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%、温度 70℃ でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を 6 g/m<sup>2</sup> 溶解し、スプレーによる水洗を行った。更に、温度 30℃ の硝酸濃度 1 質量% 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、スプレーで水洗した。その後、60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 10 g/L 水溶液 (アルミニウムイオンを 5 g/L、アンモニウムイオンを 0.007 質量% 含む。)、温度 80℃ であった。水洗後、アルミニウム板をカセイソーダ濃度 2.6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量% でスプレーによるエッチング処理を 32℃ で行い、アルミニウム板を 0.20 g/m<sup>2</sup> 溶解し、スプレーによる水洗を行った。その後、温度 60℃ の硫酸濃度 2.5 質量% 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。) で、スプレーによるデ

スマット処理を行い、スプレーによる水洗を行った。

### 【0119】

二段給電電解処理法の陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行った。電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は  $2.7 \text{ g/m}^2$  であった。

陽極酸化処理により得られたアルミニウム支持体を温度  $30^\circ\text{C}$  の 3 号ケイ酸ソーダの 1 質量% 水溶液の処理層中へ、10 秒間、浸せきすることでアルカリ金属ケイ酸塩処理（シリケート処理）を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

上記のようにして得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後のアルミニウム支持体上に、下記組成の下塗液を塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で 15 秒間乾燥し、塗膜を形成させた。乾燥後の塗膜の被覆量は  $15 \text{ mg/m}^2$  であった。

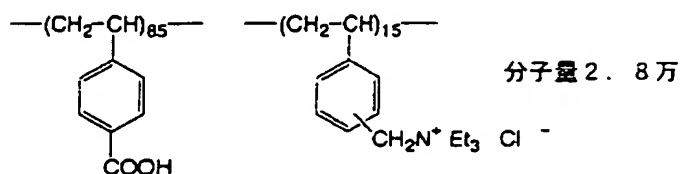
### 【0120】

<下塗液組成>

・ 下記化合物	0.3 g
・ メタノール	100 g
・ 水	1 g

### 【0121】

【化5】



### 【0122】

得られた基板に以下の第一層（下層）用塗布液 1 を塗布量が  $0.85 \text{ g/m}^2$  になるよう塗布したのち、TABAI 社製、PERFECT OVEN PH200 にて Wind Control を 7 に設定して  $140^\circ\text{C}$  で 50 秒間乾燥し、その後、以下の第二層（上層）用塗布液 1 を塗布量が  $0.22 \text{ g/m}^2$  になるよう塗布したのち、 $140^\circ\text{C}$  で 1 分間乾燥し、平版印刷版原版 1 を得た。



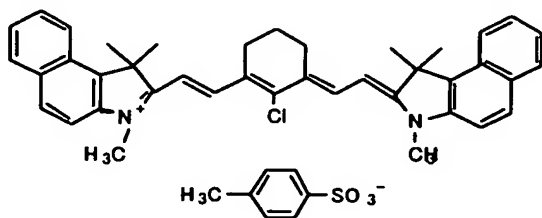
## 【0123】

## 〔第一層用塗布液1〕

- ・ N- (4-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド/  
アクリロニトリル/メタクリル酸メチル  
(36/34/30 wt % : 質量平均分子量 50000、  
酸価 2.65) 2.133 g
- ・ シアニン染料 A (下記構造) 0.109 g
- ・ 4, 4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン 0.126 g
- ・ シス- $\Delta^4$ -テトラヒドロフタル酸無水物 0.190 g
- ・ p-トルエンスルホン酸 0.008 g
- ・ 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン  
ヘキサフルオロホスフェート 0.030 g
- ・ エチルバイオレットの対イオンを  
6-ヒドロキシ-2-ナフタレンスルホンに変えたもの 0.100 g
- ・ メガファック F176、大日本インキ工業 (株) 社製  
(塗布面状改良フッ素系界面活性剤) 0.035 g
- ・ メチルエチルケトン 25.38 g
- ・ エタノール 13.0 g
- ・  $\gamma$ -ブチロラクトン (204℃、4.12 debye) 13.2 g

## 【0124】

## 【化6】



## 【0125】

## 〔第二層用塗布液1〕

- ・ m, p-クレゾールノボラック (m/p 比 = 6/4、質量平均分子量

4500、未反応クレゾール0.8質量%含有)	0.3479 g
・シアニン染料A (上記構造)	0.0192 g
・エチルメタクリレート/イソブチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (37/37/26質量%)	
30% MEK溶液	0.1403 g
・メガファックF176(20%)、大日本インキ化学工業(株)製	
(面状改良界面活性剤)	0.022 g
・メガファックMCF-312(30%)、大日本インキ化学工業(株)製	
	0.011 g
・メチルエチルケトン	13.07 g
・エタノール	6.79 g

## 【0126】

## [残留溶剤および感度評価]

得られた本発明の平版印刷用原版の感度を以下のようにして測定した。

平版印刷版用原版を、Creo社製Trendsetterにてビーム強度2～10Wの範囲、ドラム回転速度150rpmでベタ画像を描き込んだ後、富士写真フイルム(株)製現像液DT-2(1:8で希釈したもの)及び富士写真フイルム(株)製フィニッシャーFG-1(1:1で希釈したもの)を仕込んだ富士写真フイルム(株)製PSプロセッサLP940Hを用い、液温を30度に保ち、現像時間12sで現像した。この時の現像液の電導度は43mS/cmであった。

現像後の版を25倍のルーペで観察し、実質上印刷汚れにならないレベルの残膜の有無を評価し、残膜が観測されないところの露光ビーム強度から、実際の露光エネルギーを計算し、感度とした。また、平版印刷原版の感光層塗布液の塗布、乾燥後の質量と、0.5mmHgで40℃24時間減圧乾燥した後の質量を測定し、その減少量から感光層中の残留溶剤の質量%を計算した。その結果を下表1に示す。

## 【0127】

【表 1】

表 1

	残留溶剤(wt%)	感度(mJ/cm <sup>2</sup> )
実施例 1	2.2	98

## 【0128】

実施例 2～7、比較例 1、2

実施例 1 の下層塗布液で使用した  $\gamma$ -ブチロラク톤の代わりに 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (225.5℃、4.05-4.09 debye)、N, N-ジメチルホルムアミド (153℃、3.86 debye)、テトラメチル尿素 (175-177℃、3.92 debye)、N-メチルピロリドン (202℃、4.09 debye)、N, N-ジメチルアセトアミド (166℃、3.72 debye) またはジメチルスルホキシド (189℃、4.3 debye) を使用した下層用塗布液 2 から 7 を作成し、それ以外は実施例 1 と同様に評価を行った結果、下表 2 に示される結果が得られた。

また、実施例 1 の下層塗布液で使用した  $\gamma$ -ブチロラク톤の代わりに、併用した溶剤であるエタノールまたはメチルエチルケトン  $\gamma$ -ブチロラク톤分量だけ増量して塗布液を作成した以外は実施例 1 と同様に下層用塗布液を作成しようとしたところ、組成成分が十分に溶解せず平版印刷版原版まで至らなかった。

さらに、下層乾燥温度を 140℃/50 秒から 180℃/2 分にかえた以外は実施例 1 と同様に作成評価した平版印刷版原版を比較例 3 として下表 2 に示す。

## 【0129】

【表 2】

表 2

	下層用塗布液溶剤 (括弧内沸点および双極子モーメント)	残留溶剤量 (wt%)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
実施例 2	1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (225.5℃、4.05-4.09 debye)	4.3	90
実施例 3	N, N-ジメチルホルムアミド (153℃、3.86 debye)	2.5	100
実施例 4	テトラメチル尿素 (175-177℃、3.92 debye)	2.6	98
実施例 5	N-メチルピロリドン (202℃、4.09 debye)	4.0	90
実施例 6	N, N-ジメチルアセトアミド (166℃、3.72 debye)	2.3	98
実施例 7	ジメチルスルホキシド (189℃、4.3 debye)	4.1	90
比較例 1	エタノール (78.3℃、1.44 debye)	組成物完全溶解せず 未評価	
比較例 2	メチルエチルケトン (80℃、2.76 debye)	組成物完全溶解せず 未評価	
比較例 3	γ-ブチロラクトン (204℃、4.12 debye)	0.2	130

【0130】

## 【発明の効果】

本発明の平版印刷版原版によれば、耐薬品性に優れ、製造ハンドリングが良好で、且つ、高感度であるという効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の画像形成材料の製造に用いる連続塗布乾燥装置の一態様を示す概略構成図である。

## 【符号の説明】

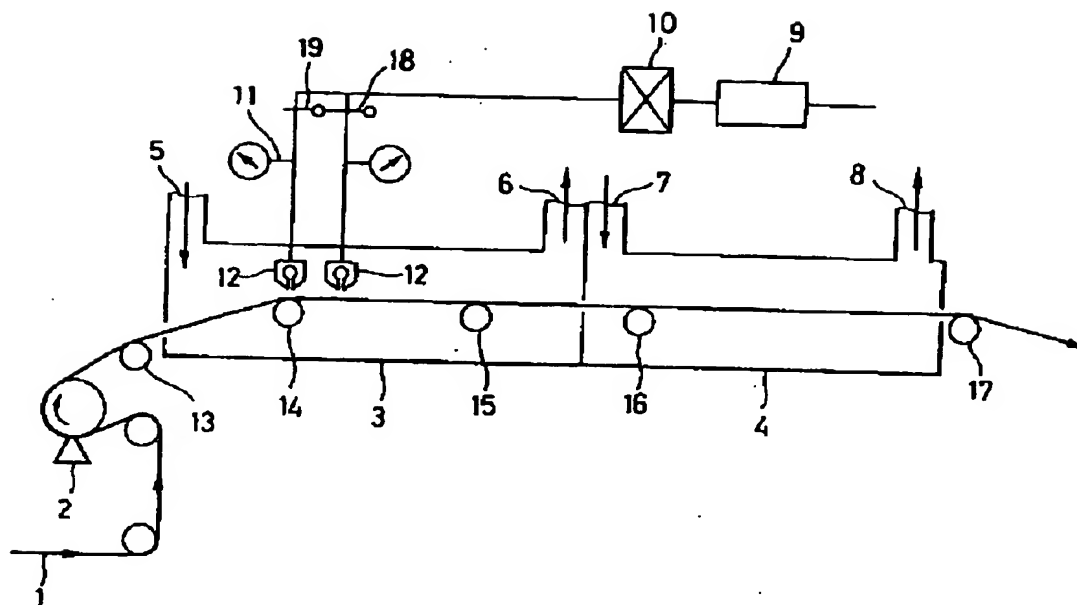
- 1 第一層塗布物
- 2 塗布ヘッド
- 3 第 1 乾燥ゾーン

- 4 第 2 乾燥ゾーン
- 5 吸気口 (第 1 乾燥ゾーン)
- 6 排気口 (第 1 乾燥ゾーン)
- 7 吸気口 (第 2 乾燥ゾーン)
- 8 排気口 (第 2 乾燥ゾーン)
- 9 高圧風発生装置
- 1 0 熱交換器
- 1 1 圧力計
- 1 2 高圧風吹き出しノズル
- 1 3、1 4、1 5、1 6、1 7 ガイドロール
- 1 8、1 9 風量調節ダンパー

【書類名】

図面

【図 1】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 耐薬品性に優れ、製造ハンドリングが良好で、且つ、高感度なポジ型平版印刷版原版及びその作成方法の提供。

**【解決手段】** 親水性支持体上に、水不溶性かつアルカリ可溶性である第一の樹脂からなる第一層、および水不溶性かつアルカリ可溶性である第二の樹脂からなる第二層を順次積層し、さらに光熱変換剤を前記第一層および第二層のうち少なくとも一層に含有する平版印刷版原版において、沸点が150℃以上且つ双極子モーメントが3.50 debye以上である有機溶剤から選ばれる少なくとも一種類の有機溶剤を、前記第一層および第二層を合わせた乾燥質量に対して0.5～5質量%含有することを特徴とした平版印刷版原版である。

**【選択図】** なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 6 0 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社